

PRODUCTION OF GRAFT-POLYMERIZED MEMBRANE

Patent Number: JP60110711

Publication date: 1985-06-17

Inventor(s): MOMOSE TAKASHI; others: 04

Applicant(s):: KURORIN ENGINEERS KK

Requested Patent: JP60110711

Application Number: JP19830218679 19831122

Priority Number(s):

IPC Classification: C08F291/00 ; C08F2/54 ; C08J7/18 ; H01M2/16

EC Classification:

Equivalents:

RECEIVED
MAR 30 2001
TC 1700

Abstract

PURPOSE: To facilitate the formation of a graft-polymerized membrane useful as an intermediate for the production of a variety of diaphragms used in electrolysis of salt, fuel cells, etc., by irradiating an inert polymer film with an ionizing radiation and contacting the irradiated film with alpha,beta,beta-trifluorostyrene.

CONSTITUTION: An inert polymer film (e.g., polyethylene film or polytetrafluoroethylene film) is irradiated with an ionizing radiation (e.g., electron beams) at a dose of about 1-30Mrad. The obtained film is immersed in a solution of alpha,beta,beta-trifluorostyrene (TFS) or coated with TFS to effect a reaction therebetween at about 10-90 deg.C for about 1-50hr. The obtained graft-polymerized membrane can have desired properties by introducing desired substituents into the benzene ring of TFS as a graft chain, for example, cation exchange membrane by introduction of sulfonic acid groups, anion exchange membrane by introduction of amino groups, and neutral membrane by introduction of hydroxyl groups.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-110711

⑬ Int. Cl.
C 08 F 291/00
2/54
C 08 J 7/18
H 01 M 2/16
// C 08 J 5/22
C 25 B 13/08

識別記号
厅内整理番号
6746-4J
7446-4F
G-6728-5H
7446-4F
6686-4K 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 6 頁)

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月17日

⑮ 発明の名称 グラフト重合膜の製造方法

⑯ 特 願 昭58-218679
⑰ 出 願 昭58(1983)11月22日

⑱ 発明者 百瀬 隆 岡山市当新田250-1 当新田マンション105号
⑲ 発明者 富家 和男 東京都世田谷区北沢1-35-11
⑳ 発明者 原田 博之 横浜市戸塚区犬山町28-16
㉑ 発明者 宮地 洋 岡山市妹尾1120-45
㉒ 発明者 加藤 寛子 玉野市築港5-15-7
㉓ 出願人 クロリンエンジニアズ 東京都港区虎ノ門2丁目1番1号 商船三井ビル
株式会社
㉔ 代理人 弁理士 森 浩之

明細書

1. 発明の名称

グラフト重合膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) α , β , β -トリフルオロスチレンをグラフト鎖として有する不活性重合体フィルムから成るグラフト膜を製造するに際して、不活性重合体フィルムに電離性放射線を照射し、該照射フィルムを α , β , β -トリフルオロスチレンまたはその溶液に浸漬または接触させてグラフト重合させることを特徴とするグラフト重合膜の製造方法。

(2) 不活性重合体フィルムが、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリクロロトリフルオロエチレンフィルム、ポリビニリデンフルオライドフィルム、ポリビニルフルオライドフィルム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-バーフル

オロアルキルビニルエーテル共重合体フィルム、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルム、クロロトリフルオロエチレン-プロピレン共重合体フィルムから成る群から選ばれたフィルムである特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(3) 電離性放射線の照射線量が 1~30 Mrad である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項に記載の製造方法。

(4) グラフト重合温度が 10~90 °C である特許請求の範囲第(1)項から第(3)項のいずれかに記載の製造方法。

(5) グラフト重合時間が 1~50 時間である特許請求の範囲第(1)項から第(4)項のいずれかに記載の製造方法。

(6) α , β , β -トリフルオロスチレンの溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、ベンゼンから成る群から溶媒を使用する特許請求の範囲第(1)項から第(5)項のいずれかに記載の製造方法。

(7) α , β , β -トリフルオロスチレンの溶媒を使用せずにグラフト重合させる特許請求の範囲第(1)項から第(5)項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、食塩電解、水電解、燃料電池、亜鉛-ハロゲン型電池、レドックスフロー電池等における各種隔膜として使用可能な、ベンゼン環が置換された α , β , β -トリフルオロスチレンをグラフト鎖として有する膜を製造する際に有用な中間体である α , β , β -トリフルオロスチレンをグラフト鎖として有する不活性重合体フィルムから成るグラフト重合膜の製造方法に関する。

スルホン化 α , β , β -トリフルオロスチレン(以下、 α , β , β -トリフルオロスチレンを「TFS」という)をグラフト鎖として有する不活性重合体フィルムから成る陽イオン交換膜は公知であり(特開昭51-89881号公報)、該陽イオン交換膜は、食塩電解用、燃料電池用として使用されている。この陽イオン交換膜は、不活性重合体フィルムに、TFSをグラフト重合させた後、グラ

フトしたフィルムをスルホン化して製造されている。

本発明者らは、TFSを不活性重合体フィルムにグラフト重合させた、ベンゼン環が置換されていないグラフト膜の用途につき検討した結果、ベンゼン環にスルホン酸基のほかにカルボン酸基、又はリン酸基を導入することにより陽イオン交換膜として、又、アミノ基を導入することにより陰イオン交換基として、又、水酸基を導入することにより中性膜としてそれぞれ使用できるとの知見を得た。

不活性重合体フィルムに、TFSをグラフト重合させたグラフト重合膜は従来、不活性重合体フィルムをTFSの不活性有機溶剤溶液に浸漬または接触させ、このフィルムを $^{\circ}\text{C}$ 等で照射し、TFSをグラフト重合させた後、グラフトしたフィルムをスルホン化して製造されている。しかし、この方法では15%程度のグラフト率を有する陽イオン交換膜を製造するためには、照射を約240時間続けなければならず、生産性が低く経済性に

劣るとともに、TFSにも放射線を照射するため、TFS自体の単独重合、グラフト率の低下、TFSの劣化等が生じるなど、種々の欠点が指摘されている。

本発明者らは、上記グラフト重合膜の有用性に鑑み照射時間が短く、TFSの単独重合や劣化が生ずることのない経済的な製造方法を種々検討した結果、不活性重合体フィルムのみを電離性放射線で照射してラジカルを発生させ、ラジカルを発生させた該フィルムを、TFSまたはその溶液に浸漬または接触させてグラフト重合させることにより、効率よく上記陽イオン交換膜を製造しうることを見い出したのである。

すなわち本発明は、 α , β , β -トリフルオロスチレンをグラフト鎖として有する不活性重合体フィルムから成る膜を製造するに際して、不活性重合体フィルムに電離性放射線を照射し、該照射フィルムを α , β , β -トリフルオロスチレンまたはその溶液に浸漬または接触させてグラフト重合させるグラフト重合膜の製造方法である。

本発明に使用する不活性重合体フィルムは炭化水素ポリマー、含フッ素炭化水素ポリマー、バーフルオロ炭化水素ポリマー等のいずれから成るものでもよく、また、ホモポリマーでもコポリマーであってもよく、たとえば、ポリエチレン-ポリテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、ポリクロロトリフルオロエチレンフィルム、ポリビニリデンフルオライドフィルム、ポリビニルフルオライドフィルム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体フィルム、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムから選ばれる。また、これらのフィルムは微細な孔を有するものであってもよい。

この不活性重合体フィルムに照射する放射線は、該フィルムにラジカルを発生させるものであればよく、各種の電離性放射線を使用することができる。照射する電離性放射線量は、不活性重合体フ

イルムの材質によっても異なるが1~30Mradとするのがよい。照射量が1Mrad以下であると、グラフト重合の進行が不十分であり、30Mradを越えると膜機能が低下するので好ましくない。照射は、空気中、酸素雰囲気中、窒素雰囲気中のいずれでも行うことができる。照射したフィルム上に発生したラジカルは、不活性ガス雰囲気中、0℃で約2週間、10℃で約1週間、室温で2~3日の寿命を有し、放射線照射後、他の場所へ輸送し、後述するグラフト重合を行うことができるので好都合である。

次に、照射したフィルムへのTFSのグラフト重合を行う。クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、ベンゼン等の溶媒に溶解させたTFS、あるいは溶媒に溶解させていないTFSに照射フィルムを浸漬させるか、TFSを照射フィルムに塗布するなどして接触させ、反応温度を10~90℃、反応時間1~50時間で反応させる。この場合、他に触媒等を加える

塩化メチレン等の混合溶液中にグラフト膜を浸漬し、40~150℃で10~100分間反応させ、次いでグラフト膜をIN-KOH水溶液中に入れて90℃で1~2時間処理し、スルホナート型を塩型とする。40~100%のスルホン化率を有し、膜抵抗が0.9~5Ω·cmのスルホン酸膜が得られる。

このようにして製造した陽イオン交換膜(サンプルとして不活性重合体フィルムがポリエチレン-ポリテトラフルオロエチレン共重合体フィルムを使用した)とパーフルオロカーボンスルホン酸型の陽イオン交換膜であるDuPont社製のNafion(登録商標)120と物性比較を行った。その結果を表1に示す。

表 1

膜	イオン(a) 交換容量	膜抵抗 (b)	伸び率(%) (c)	輸率
グラフト重合膜	0.61	1.71	3.4~4.5	0.94
Nafion 120	0.83	1.48	4.0	0.93

(a) meq/2乾燥膜

(b) Ωm² in 0.5 NKCl

(c) 0.5 N/1.0 NKCl

必要はなく、単にTFSに浸漬するか接触させるのみで反応が進行し、10~50%のグラフト率でグラフト重合膜が製造される。

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{\text{グラフト重合膜の重量} - \text{基材フィルムの重量}}{\text{基材フィルムの重量}} \times 100$$

このグラフト重合膜は、それ自体では特別の用途はないが、ベンゼン環を、スルホン酸基、カルボン酸基又はリン酸基で置換することにより陽イオン交換膜を、アミノ基で置換することにより陰イオン交換膜を、水酸基で置換することにより中性膜をそれぞれ製造することができる。次に、上記のように製造したグラフト重合膜のベンゼン環の置換を、スルホン化剤の導入を例にとって説明する。

スルホン化剤としては、クロルスルホン酸、フルオロスルホン酸、濃硫酸、無水硫酸等を使用することができるが、濃硫酸はスルホン化率が低く、無水硫酸は取扱いが困難なため、クロルスルホン酸又はフルオロスルホン酸を使用することが好ましい。スルホン化剤と四塩化炭素、クロロホルム、

表1から陽イオン交換膜のうち、不活性重合体フィルムが、含フッ素ポリマーから成る膜は、パーフルオロカーボンポリマーから成る膜であるDuPont社製のNafion 120とほぼ同様の性能を示すことがわかる。

また、後述する通り陽イオン交換膜は、水電解用、食塩電解用、芒硝電解用、燃料電池用、レドックスフロー電池用、アミノ酸ソーダ電解用、高温電気透析用、亜鉛-ハロゲン型電池用等各種の隔膜として使用することができる。

本発明は、不活性重合体フィルムに電離性放射線を照射して該フィルムにラジカルを発生させ、その後、TFSに浸漬または接触させてグラフト重合させるようにしてあり、TFSに放射線が照射されないため、TFSの重合や劣化が生ずることなく、また放射線照射下で、不活性重合体フィルムにTFSをグラフト重合させるのではないため、放射線照射時間が短くてすみ、放射線の消費量が少なく、経済的かつ安全な方法である。

以下に本発明の実施例を記載するが、本発明は

これらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

厚さ 100 μ の低密度ポリエチレンフィルムに共振変圧器型電子線加速器を用いて、2 MV, 1 mA の照射条件で窒素雰囲気下 1.0 Mrad 照射した。ついでこの照射したポリエチレンフィルムを反応器に入れて 10^{-4} mbar H₂ 減圧下で脱気後、あらかじめ凍結脱気法により溶存酸素を除去した α , β , β -トリフルオロスチレンを反応器に注入して、照射したポリエチレンフィルムが α , β , β -トリフルオロスチレン中に浸漬した状態で、室温下、20 時間反応せしめた。反応後、容器からグラフトされたフィルムを取り出し、ローハーキサンで洗浄後、乾燥した。こうして得られたグラフト重合膜のグラフト率は 2.3 % であった。

このグラフト重合膜をクロルスルホン酸 3.0 部、四塩化炭素 7.0 部からなる溶液中に 40 ℃ で 40 分間浸漬処理し、スルホン化せしめた。反応後、容器からグラフト膜を取り出し、四塩化炭素で洗浄して余剰のクロルスルホン酸を除いた。得られた

スルホン化されたグラフト重合膜のスルホン化率は 9.5 % であった。

この膜を 1 N KOH 溶液中に 90 ℃ で 2 時間浸漬処理し、加水分解せしめた。このようにして得られたグラフト重合膜のイオン交換容量は 1.5 meq/g 乾燥膜であった。

このグラフト重合膜を 0.6 N KCl 中 20 ℃, 1 KHz の交流で測定した電気抵抗は 1.4 $\Omega \cdot \text{cm}$ であり、0.5 N KCl / 1.0 N KCl で測定した輸率は 0.90 であった。また、グラフト重合膜をモール塩 4 ppm を含む 3 % H₂O₂ 水溶液に 70 ℃ で 24 時間浸漬処理したところ、フィルムの重量減少率は 1.5 % であった。

実施例 2

厚さ 100 μ のポリビニリデンフルオライドフィルムを用いた以外は、実施例 1 と全く同じ方法でグラフト重合膜を得た。このときのグラフト率は 2.0 %、スルホン化率は 6.0 % であり、イオン交換容量は 0.6 meq/g 乾燥膜であった。

このグラフト重合膜を 0.6 N KCl 中 20 ℃, 1 KHz の交流で測定した電気抵抗は 3.2 $\Omega \cdot \text{cm}$ であり、0.5

N KCl / 1.0 N KCl で測定した輸率は 0.93 であった。またグラフト重合膜をモール塩 4 ppm を含む 3 % H₂O₂ 水溶液に 70 ℃ で 24 時間浸漬処理したところ、グラフト重合膜の重量減少率は 1.0 % であった。

実施例 3

厚さ 100 μ のテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムに実施例 1 と同じ方法で 1.0 Mrad 照射した。ついでこの照射したフィルムを反応器に入れて 10^{-4} mbar H₂ 減圧下で脱気し、あらかじめ凍結脱気法により溶存酸素を除去した α , β , β -トリフルオロスチレン溶液 (α , β , β -トリフルオロスチレン 5.0 部、1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエタン 5.0 部) に注入して、照射したフィルムが、 α , β , β -トリフルオロスチレン中に浸漬した状態で 50 ℃、20 時間グラフト重合せしめた。反応後、容器からグラフトされたフィルムを取り出し、n-ヘキサンで洗浄して、未反応单量体を抽出除去したのち乾燥した。こうして得られたグラフト重合膜のグラフト率は 2.1 % であつ

た。

第 1 図は、TFS をグラフト重合する前のテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムの表面赤外吸収スペクトル、第 2 図は、該フィルムに TFS をグラフト重合させたグラフト重合膜の表面赤外吸収スペクトルである。

第 2 図中、1720 及び 1640 cm^{-1} の吸収は、ベンゼン環の二重結合を、690 cm^{-1} の吸収はベンゼン環の一置換をそれぞれ示すものであり、両スペクトルから TFS がテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムにグラフト重合していることを確認した。

このグラフト重合膜をクロルスルホン酸 3.0 部、1,1,2,2-テトラクロロエタンからなる溶液中に 135 ℃ で 40 分間浸漬処理し、スルホン化せしめた。反応後、容器からグラフト重合膜を取り出し、四塩化炭素で洗浄して余剰のクロルスルホン酸を除いた。こうして得たグラフト重合膜のスルホン化率は 9.0 % であった。

このグラフト重合膜を 1 N KOH 溶液中に 90 ℃

で2時間浸漬処理し、加水分解せしめた。このようにして得られたグラフト膜のイオン交換容量は1.0 meq/g-乾燥膜であった。

このグラフト重合膜を0.6NKCl中20°C、1KHzの交流で測定した電気抵抗は2.1Ω·cmであり、0.5NKCl/1.0NKClで測定した輸率は0.92であった。また、このフィルムをモール塩4ppmを含む3%H₂O₂水溶液に70°Cで24時間浸漬処理したところ、フィルムの重量減少率は3%であった。

実施例4

厚さ100μのテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムに実施例3と全く同じ方法でグラフト重合及びスルホン化を行いグラフト重合膜を得た。このときのグラフト率は16%、スルホン化率は80%であり、0.7 meq/g-乾燥膜であった。

このグラフト重合膜を0.6NKCl中20°C、1KHzの交流で測定した電気抵抗は3.5Ω·cmであり、0.5NKCl/1.0NKClで測定した輸率は0.93であった。またこのグラフト重合膜をモール塩4ppmを含む

3%H₂O₂水溶液に70°Cで24時間浸漬処理したところ、グラフト重合膜の重量減少率は3%であった。

実施例5

厚さ100μのポリテトラフルオロエチレンフィルムに実施例3と全く同じ方法でグラフト重合及びスルホン化を行いグラフト重合膜を得た。このときのグラフト率は18%、スルホン化率は60%であり、イオン交換容量は0.6 meq/g-乾燥膜であった。

このグラフト重合膜を0.6NKCl中20°C、1KHzの交流で測定した電気抵抗は4.0Ω·cmであり、0.5NKCl/1.0NKClで測定した輸率は0.93であった。またこのグラフト重合膜をモール塩4ppmを含む3%H₂O₂水溶液に70°Cで24時間浸漬処理したところ、グラフト重合膜の重量減少率は1%以下であった。

実施例6

実施例4の方法に従って合成されたグラフト重合膜の両面にルテニウム黒と黒鉛粉末を重量比で

1対1で混合し、この混合粉末をポリテトラフルオロエチレンを結合材として、350°C、126kg/cm²、30分間圧着した。次に、別に黒鉛とポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンを重量比8対2で混合し、この混合物を350°C、130kg/cm²、30分間ホットプレスして100μの厚さを有する多孔性膜とした。この多孔性膜を、触媒層を有するグラフト膜の片面に350°C、130kg/cm²で30分間加熱保持して付着させ、この多孔性膜面を酸素極側とする燃料電池とした。

実施例7

実施例4の方法に従って合成されたグラフト重合膜を用いて有効通電面積1dm²の電解槽によつて飽和食塩水を電気分解した。陽極にはチタンメッシュにTiO₂、RuO₂をコーティングしたものを用い、陰極にはステンレス製のメッシュを用いた。陽極室に飽和食塩水を供給し電流密度30A/dm²で電解したところ、電流効率92%、セル電圧は3.3Vで30%NaOHを取得した。

実施例8

実施例4の方法に従って合成されたグラフト重合膜2枚によって陽極室、中央区分室、陰極室に区画した三室電解槽とし、陽極にチタンメッシュにTiO₂、RuO₂をコーティングしたものを、陰極にはNiメッシュを用い、陽極室に10%H₂SO₄、中央区分室に15%Na₂SO₄、陰極室に10%NaOHをそれぞれ供給して電流密度20A/dm²で電解したところ、中央区分室から4%H₂SO₄溶液、陰極室から15%NaOHを、電流効率70%、セル電圧4.2Vで取得した。

代理人弁理士森浩之

手続補正書(自発)

昭和59年3月15日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第218679号

2. 発明の名称

グラフト重合膜の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 東京都港区虎ノ門二丁目1番1号
商船三井ビル

名称 クロリンエンジニアズ株式会社
代表者 佐藤利二

4. 代理人(〒105)

住所 東京都港区虎ノ門二丁目1番1号
商船三井ビル
クロリンエンジニアズ株式会社内
氏名 弁理士(8672)森 浩之
電話: 03-587-1771



5. 拒絶理由通知の日付

自発

6. 補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の欄及び図面

特開昭60-110711(6)

7. 補正の内容

(1) 明細書第18頁第11行「で取得した。」
の次に改行して、

「4. 図面の簡単な説明

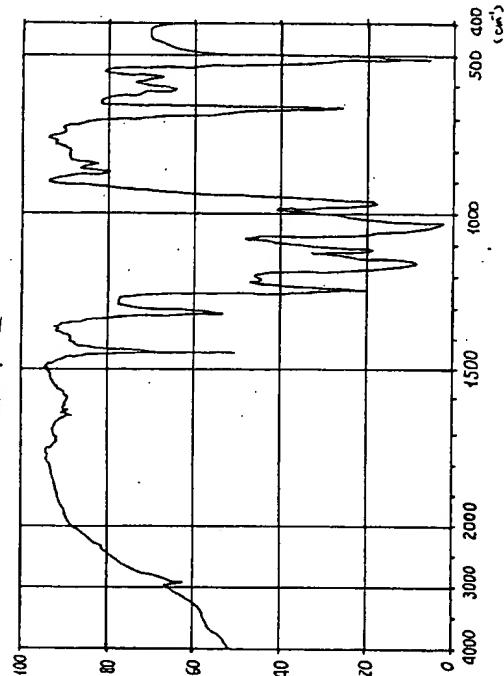
第1図は、本発明の実施例3における、
TFSをグラフト重合する前のテトラフ
ルオロエチレン-エチレン共重合体フィ
ルムの表面赤外吸収スペクトル、第2図
は、該フィルムにTFSをグラフト重合
させたグラフト重合膜の表面赤外吸収ス
ペクトルである。」

を加入する。

(2) 別添の通り、第1図及び第2図を加入する。

(以上)

第1図



第2図

